

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 62-211387

(43)Date of publication of application : 17.09.1987

(51)Int.Cl.

C23C 28/00

F23R 3/00

(21)Application number : 61-052488

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 12.03.1986

(72)Inventor : IIZUKA NOBUYUKI  
HIROSE FUMIYUKI  
ASAHI NAOTATSU  
KOJIMA YOSHIYUKI

## (54) PRODUCTION OF CERAMIC COATED HEAT RESISTANT MEMBER

## (57)Abstract:

PURPOSE: To prevent the cracking and exfoliating of a ceramic coating layer by forming an alloy bond layer on a metallic base material, forming the ceramic coating layer via an Al layer on the bond layer and converting the Al layer to an oxide layer.

CONSTITUTION: The bond layer of the alloy (essentially consisting of either Co or Ni and contg. 10W30wt% Cr, 5W30wt% Al, etc.) which is higher in the resistance to high-temp. oxidation and high-temp. corrosion than the base material essentially consisting of at least one kind among Ni, Co and Fe is formed to 0.03W0.5mm thickness on the above-mentioned base material by plasma spraying in an atmosphere of  $\leq$ 10-3atm oxygen partial pressure. The Al coating layer is formed on such bond layer by a pack method and is heated for 1W200hr at 600W1,200° C in the atm. to form the Al oxide layer to 0.1W20., thickness. The ceramic coating layer which consists essentially of ZrO<sub>2</sub> and contains any one among CaO, MgO and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or the combination thereof is formed to 0.05W0.8mm thickness on such Al oxide layer by plasma spraying in the atm. The heat resistant member useful for a gas turbine member is thus obtd.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑪ 公開特許公報 (A)

昭62-211387

⑫ Int.Cl.

C 23 C 28/00  
F 23 R 3/00

識別記号

厅内整理番号  
B-7141-4K  
7616-3G

⑬ 公開 昭和62年(1987)9月17日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全11頁)

⑭ 発明の名称 セラミック被覆耐熱部材の製造方法

⑮ 特願 昭61-52488

⑯ 出願 昭61(1986)3月12日

⑰ 発明者 飯塚 信之 日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立工場内

⑰ 発明者 広瀬 文之 日立市幸町3丁目1番1号 株式会社日立製作所日立工場内

⑰ 発明者 朝日 直達 日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

⑰ 発明者 児島 康享 日立市久慈町4026番地 株式会社日立製作所日立研究所内

⑱ 出願人 株式会社日立製作所 東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

⑲ 代理人 弁理士 小川 勝男 外2名

明細書

1. 発明の名称

セラミック被覆耐熱部材の製造方法

2. 特許請求の範囲

1. Ni, Co, Feの少なくとも1種を主成分とする基材上に、前記基材よりも高温耐酸化、高温耐食性に優れた合金の結合層を形成し、前記結合層上にセラミックから成る被覆層を形成する耐熱部材の製造法において、前記結合層を形成したのちその上にAl被覆層を形成する工程を含み、更に前記Al被覆層をAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>酸化物に変換する工程を含むことを特徴とするセラミック被覆耐熱部材の製造方法。

2. 特許請求の範囲第1項において、前記セラミック被覆層を構成する材料が、ZrO<sub>2</sub>を主成分とし、CaO, MgO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のいずれか1つもしくはそれらを組み合せたものを含むことを特徴とするセラミック被覆耐熱部材の製造方法。

3. 特許請求の範囲第1項において、前記合金の

結合層を構成する材料が、CoあるいはNiのいずれか1つを主成分とし、Crを10~30重量%及びAlを5~30重量%含み、更にHf, Ta, Y, Si, Zrの1つ以上を0.1~5重量%含む合金よりなることを特徴とするセラミック被覆耐熱部材の製造方法。

4. 特許請求の範囲第1項において、前記酸化物層の厚さが0.1μm~20μmであることを特徴とするセラミック被覆耐熱部材の製造方法。

5. 特許請求の範囲第4項において、前記合金の結合層の厚さが0.03mm~0.5mm、前記セラミック被覆層の厚さが0.05mm~0.8mmであることを特徴とするセラミック被覆耐熱部材の製造方法。

6. 特許請求の範囲第1項において、前記合金の結合層を、陰圧分圧10<sup>-4</sup>気圧以下の雰囲気中でプラズマ溶射にて形成することを特徴とするセラミック被覆耐熱部材の製造方法。

7. 特許請求の範囲第1項において、前記酸化物層を形成する工程は、600℃~1200℃の

温度範囲で1時間～200時間、大気中で加熱処理する工程を含むことを特徴とするセラミック被覆耐熱部材の製造方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### (産業上の利用分野)

本発明は高温あるいは高温腐食環境下で用いられる耐熱部材の製造方法に関するものである。

#### (従来の技術)

発電用ガスタービンプラントの発電効率を向上することを目的として、ガスタービンの高温化技術が検討されている。このような高温化に伴なつて、ガスタービン部材の耐熱温度の向上が望まれている。Ni基あるいはCr基等の合金材料の開発により、これら耐熱合金の耐熱温度が向上してきているが、現状では850℃程度で飽和している。一方、セラミック材料は耐熱性の点では金属材料に比べて優れているが、構造材として用いるには緻密性等の問題がある。従つて、このような部材の高温化に対処するために、部材が高温にならないような方法の検討が盛んに行なわれている。

用いられている。主な方法としては、例えば、特開昭55-112804号公報に見られる如くセラミック被覆層と基材との間に、金属材料からなる結合層を設けるものがある。その結合層は基材とセラミック被覆層の物性値の相異を緩和することを目的としている。この場合、セラミック被覆層と結合層との密着機構は機械的な結合にすぎずその強度は2～5kg/mm<sup>2</sup>である。更に、結合層の他に、結合層とセラミック被覆層の間に、結合層を構成する合金材とセラミック被覆層を構成する材料との混合物からなる層を形成したものがある。この方法はセラミック被覆層と結合層との物性値の相異を緩和することを目的としたものであるが、この場合も、セラミックと合金材料との結合状態は機械的な結合にすぎない。従つて、熱サイクル等により、TBCに大きな熱応力が生じた場合、結合力の弱い部分から剥離、脱落等の損傷が生じることになる。

更に、このようなTBCに用いるセラミック被覆層結合層及び中间層は、主にプラズマ溶射法で

このような方法として、部材の冷却方法が各種検討されている。又、もう一つの方法として熱伝導率の小さいセラミックを、金属部材の表面にコーティングする方法がある。このようなコーティングは熱遮蔽コーティング(Thermal Barrier Coating以下TBCと略す)と呼ばれる。TBCは各種の冷却方法と組み合わせて用いることにより、その効果は大きくなる。一例として、基材である金属部材の温度をTBCを施さないものに比べて50～100℃低減できるという報告もある。このような方法を用いることによつて、高温ガスタービン等の構成部材の信頼性を向上させることができる。ところで、TBCの技術的課題としては、TBCは基材を構成する耐熱合金と物性値が異なるセラミック被覆層1を組み合せたものであるため、基材とセラミック被覆層との密着機構及びその信頼性の問題がある。特に、ガスタービン等では起動停止等の熱サイクルにより、セラミック被覆層の剥離、脱落等の損傷が生じる。そこで、このような点を解決する方法として各種の手段が

形成される。その理由は被覆層形成速度が速く経済性に優れていることの他に、セラミック被覆層に適用した場合に溶射被膜の多孔質な構造を利用することにある。すなわち、空孔や微細なクラックを形成することにより、空孔やクラックを、熱応力の緩和作用に利用している。このように、プラズマ溶射で形成したセラミック溶射被膜は、スパッタリング等の方法で形成した緻密なセラミック被覆層に比べ熱サイクル等の作用による熱衝撃性に優れている。しかし、TBCは高温度で、燃料中の不純物等による高温腐食条件下で用いられるため、プラズマ溶射により多孔質構造のセラミック被覆層を形成したTBCでは、結合層あるいは中間層を形成する合金材料の高温酸化、高温腐食の問題がある。合金材料は高温耐酸化、耐食性に優れた成分であるが、それらの合金被覆層の形成方法により、必ずしも、本来の合金材料で予想される高温耐酸化性、耐食性を発揮するものではないと考えられる。本発明者らの検討によればTBCを高温酸化或いは高温腐食環境下にさらし

た後、熱サイクル試験を行なつた結果、その耐久性は著しく低下することが判明した。この場合、セラミック材料と合金材料との結合が本来機械的な結合でその強度が弱いことに加え、更に、その境界部分の合金材料の表面が酸化あるいは腐蝕されその密着力が更に低下したためと考えられる。

[発明が解決しようとする問題点]

従来のTBCでは、セラミックと合金材料の結合力が低いということ、更に、高温酸化、高温腐蝕等により合金材の表面が変化しセラミック合金材料の結合力が更に低下すると考えられる。このような問題点はTBCの信頼性を大巾に低下させるものである。プラズマ溶射法においても、大気中で溶射を行なう方法の他に、プラズマアークの周囲の雰囲気を制御し更にその雰囲気圧力をも制御する減圧雰囲気中溶射が行なわれている。このような減圧雰囲気中溶射によれば、溶射中の溶射粒子が融着等によって汚染されないので、非常に良好な金属合金結合層が形成できる。このような金属合金結合層は高温ガスターピン部材の高温酸

化、高温腐食を防止する被覆層として利用されている。そこで、本発明者らは以上の点にかんがみて、TBCの信頼性を向上させることを目的として、セラミックと合金材料の結合機構の強化という点に注目し各種の検討を行なつた。

本発明者らは、従来用いられている各層の材料によるTBCについて検討した。例えば、ZrO<sub>2</sub>系セラミック被覆層と金属合金材料からなる結合層とから成るTBCを用い、TBCの高温酸化試験を実施した。この試験は高温条件下で使用されるガスターピン部品あるいは局部的に高溫になるガスターピン部品へのTBCの施工を考慮したものである。その結果、従来のTBCはZrO<sub>2</sub>系被覆層と結合層の界面の酸化が著しく進行することが判った。そして、試験前後のTBCの密着力を判定した結果、1000°C、500時間の酸化試験で、ZrO<sub>2</sub>系被覆層と結合層との界面の密着力は1/2~1/4に低下することがわかつた。このような密着力の低下は、ZrO<sub>2</sub>系被覆層の厚さ、気孔率、更にZrO<sub>2</sub>への添加剤の種類及

び量によって若干の相異が認められるが、いずれもその低下は著しい。又、結合層の合金材料の成分に関しても若干の相異があるが、いずれも低下していた。このような界面の密着力の低下は酸化試験の温度が高くなるほど、或いは試験時間の増加とともに著しくなる。そして、1100°C、100時間の試験では一部、界面からの剥離損傷が認められるものがあつた。一方、金属合金材料とZrO<sub>2</sub>系材料との混合物を中间層として用いたTBCでは、酸化試験による密着力の低下は更に著しいものであつた。このような結果は、本発明者らが実施した高温熱サイクル試験の結果とも対応している：すなわち、970°C、1020°C、1070°C、1120°Cのそれぞれの温度で30分間保持、空冷により150°Cまでの冷却を繰り返す試験においても試験温度が高くなるにつれて、TBCの損傷が生じるまでの繰り返し数は著しく低下していた。このような従来のTBCの問題は、ガスターピンの高温化に対処した信頼性の優れたTBCを得る上で重大な障害となる。すなわち、

ガスターピン部品の基材温度が高くなるのを防止し、その温度を低減化することを目的としてTBCを実施するに際して、従来のTBCを施した部品ではTBCの高温耐久性が低いので、部品の基材温度の低減を十分發揮することは困難である。

そこで、本発明者らは従来のTBCを施工したガスターピン部品に代り、高温操作条件下でもガスターピン部品の基材温度の低減化を十分發揮しうる高温耐久性に優れたTBCを施工したガスターピン部品について検討した。

すなわち、本発明者らは以上のような点を考慮して、ガスターピンの高温化を達成しうるに十分なTBCを得ることを目的として各種の検討を行ない、耐久性に優れたTBCを有したガスターピン部品を発明するに至つた。

本発明の目的は、TBCの信頼性を向上させることにある。すなわち、セラミック材料と基材との結合力が長期間にわたって安定しており、クラックや剥離の危険にくいTBCを提供することにある。

## 【問題点を解決するための手段】

本発明は、金属材料より成る基材上に、この基材よりも高温耐酸化、高温耐熱性に優れた合金の結合層を形成し、前記結合層上にA<sub>2</sub>層を形成し、その上にセラミック被覆層を形成し、且つ前記A<sub>2</sub>層を酸化物層に変換することを特徴とする。

基材は、Niを35～61重量%、Coを1～3重量%、Feを14～27重量%含むNi基合

金が望ましい。

結合層は、Ni又はCoを主成分とし、Crを10～30重量%及びA<sub>2</sub>を5～30重量%含む合金が望ましい。これに更にHf、Ta、Y、Si、Zrの1つ以上を0.1～5重量%含むと更に望ましい。

セラミック層は、ZrO<sub>2</sub>を主成分とし、CaOとMgOとY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の1つを含むものが望ましい。CaOの量は4～10重量%、MgOの量は8～24重量%、Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の量は4～20重量%が望ましい。CaOとMgOとY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の2つ以上を複合添加することも可能である。

を通じて結合層或いは中間層の酸化という問題が生じる。このような酸化は、界面の密着力を著しく低下させ、熱応力等によってその界面部からTBCに剥離損傷が生じることになる。このような界面の酸化の原因としては、高温状態でZrO<sub>2</sub>系材料が半導体となり、酸素の移動を容易にし、境界面部の酸素分圧の増加を生じることも一つの重要な要因であると考えられる。このような酸化は例えば中間層を形成した場合、界面の面積の増加を招くのでより促進すると考えられる。従来のTBCについて界面の状態を分析した結果、界面にはCrを主成分とする酸化物が形成されていた。このようなCr系酸化物は高温で不安定であるため、その酸化物を生じた部分から損傷が生じていた。従つて、高溫ガスタービン用TBCにおいては、界面での酸化というものを十分考慮することが必要である。本発明者らは、このような観点から、各種の方法について検討した結果、界面部にA<sub>2</sub>を主成分とする緻密な構造の酸化物薄膜を形成することが有望であることを見い出した。A<sub>2</sub>

## 【作用】

本発明によれば、A<sub>2</sub>を主成分とする酸化物層が、高溫雰囲気中でも安定であり、これにより合金結合層の酸化の進行を防止し、しかもセラミック被覆層との結合強度も強いため、長期間の使用に対してもセラミック被覆層のクラックの発生、剥離を防止できる。

## 【実施例】

以下、本発明の詳細について説明する。先ず、従来のTBCの問題点について詳細に検討し、その原因について調べた。各種の酸化試験を実施したTBCについて、その断面組織の観察を行なつた。その結果ZrO<sub>2</sub>系被覆層と結合層との界面部分に欠陥が生じていた。結合層とZrO<sub>2</sub>系被覆層との間に合金材料とZrO<sub>2</sub>系材料との混合層を形成したTBCの酸化試験の結果では、中間層の合金材料は著しく酸化していた。これらの現象は高溫熱サイクル試験でも認められる。すなわち、TBCでは、熱応力を緩和する多孔質あるいは微細クラックを有した構造のZrO<sub>2</sub>系被覆層

系酸化物を高温で安定であり、かつ、ZrO<sub>2</sub>系材料のように高温で半導体にもならない。従つて、A<sub>2</sub>系酸化物の薄膜は内部酸化を防止するバリアーとして有効なものである。一方、このようなA<sub>2</sub>系酸化物層の厚さは、厚い場合A<sub>2</sub>系酸化物の物性値を反映した新たな中間層となる。その結果、熱応力等によりA<sub>2</sub>系酸化物層から損傷を生じることになる。一方、薄すぎる場合は、内部酸化防止作用を十分満足するバリアーとなり得ない。従つて、その厚さは0.1μm以上、20μm以下であることが望ましい。このような範囲のA<sub>2</sub>系酸化物層は結合層を通じての内部酸化を防止するバリアー層として十分なものになる。一方、このようなA<sub>2</sub>系酸化物の薄膜の他の重要な作用として、ZrO<sub>2</sub>系セラミックと結合層の重要な作用として、ZrO<sub>2</sub>系セラミックと結合層との密着力を向上させることを見い出した。すなわち、従来のTBCがZrO<sub>2</sub>系セラミックと結合層を構成する金属合金とが機械的に結合していたのに比べ、本発明者らが見い出したA<sub>2</sub>系酸化物の薄

表 1

## 熱サイクル試験結果

試料 No	試験 条件		ZrO <sub>2</sub> 被覆層 が剥離するまで の繰り返し数
	加熱温度 (°C)	冷却温度 (°C)	
201	1030	150	300回
202	1070	#	200回
203	1120	#	120回
204	1170	#	20回
205	1030	#	1000回
206	1070	#	700回
207	1120	#	500回
208	1170	#	150回

表1中試料No 201～204は従来のTBC、No 205～208はAl系酸化物の薄膜を有するTBCの結果である。その結果、Al系酸化物の薄膜を有するTBCは従来のTBCに比べTBCが損傷にいたるまでの繰り返し数は約3～7倍であった。又、試験温度が高くなるにつれて、その

膜を介してのZrO<sub>2</sub>系セラミックと結合層との密着は、Al系酸化物とZrO<sub>2</sub>系セラミックという酸化物どうしの界面と、結合層を構成する金属合金中のAl成分から生じるAl系酸化物というものになり、その密着機構は非常に強固なものになる。一例として、このようなAl系酸化物の薄膜を有するTBCの1000°C、500時間の酸化試験において、結合層とZrO<sub>2</sub>系セラミック被覆層の密着力はほとんど低下せず7kg/mm<sup>2</sup>以上である。第1図は高温酸化試験後のTBCの断面組織の一例であり、倍率は100倍である。第1図ではZrO<sub>2</sub>系セラミック被覆層と結合層との界面部には何ら欠陥が生じていない。又、1100°C、100時間の酸化試験でも同様で密着力の低下、あるいは界面部での欠陥の発生は全く認められない。更に、1030°C、1070°C、1120°C、1170°Cのそれぞれの温度で30分間保持、空冷による150°Cまでの冷却を繰り返す試験の結果は表1のようである。

効果は顕著になる。このように、本発明者らが見い出した、Al系酸化物の薄膜を有するTBCは、高温条件下で特に効果が顕著なものである。このようなTBCを施したガスターピン部品は高温条件下でも安定なものとなりうる。又、Al系酸化物の薄膜を介して接合したZrO<sub>2</sub>系被覆層を有するTBCでは、ZrO<sub>2</sub>系被覆層の密着力が7kg/mm<sup>2</sup>以上である。この密着力は従来のTBCのZrO<sub>2</sub>系被覆層の密着力が3～5kg/mm<sup>2</sup>程度であったのに比べ非常に大きい。従つて、燃焼器部品等で生じる燃焼振動によるTBCの損傷を防止することが可能である。そこで、このようなTBCを施したことによる効果について検討した。ガスターピン部品において燃焼器等のように基材温度が高くなる部品においては、高温の燃焼ガスにさらされる部分に上記のような高温耐久性に優れたTBCを施工することにより、基材の温度低減を安定して得ることが可能である。一例として、円筒形状の燃焼器に対して、高温ガスにさらされる円筒の内面に上記のようなAl系酸化

物の薄膜を有するTBCを施した燃焼器は、従来のTBCを施した部品に比べ、TBCが損傷に至るまでの稼動時間は約3倍になっていた。これは、Al系酸化物の薄膜を有するTBCが耐久性特に高温条件下での耐久性に優れているためである。従つて、TBCを施すことによつて得られる燃焼器の基材温度の低減効果は安定して維持される。一方、従来のTBCを施した燃焼器では、短時間でTBCが損傷し、特に基材温度の高い部分のTBCの損傷が著しくなってしまう。その結果TBCによる基材の温度低減の効果は消失し、基材の温度が高くなり、部品の損傷に至つてしまう。又に、燃焼器において、基材の強度、あるいは燃焼器の固定等の構造から圧縮空気等による冷却が十分に行なえない部分は、特に基材の温度上昇が生じ易くなっている。このような部分ではTBCの役割は特に重要で、TBCの熱遮蔽効果による基材の温度低減の他に、熱伝導率の小さいセラミックス被覆層を有するTBCは、局部的な基材の温度上昇を防止し、基材の温度を均一化させる作

用も有している。その結果、TBCは、構造上或いは燃焼条件等のため部品の局部的な温度上昇を防止し、基材の局部的な温度上昇による部品の変形或いは損傷を防止する上で非常に重要なものになる。しかるに、従来のTBCは、特に高温での耐久性に問題があり、このような基材の温度が局部的に高くなる部品においては、その部分のTBCは短時間で損傷し易い。燃焼器では燃焼振動により基材が振動するので高温条件下でセラミック被覆管の密着力の低下したTBCは更に損傷を生じ易くなる。そのため、最もTBCの効果が必要である部分に対して、十分な効果を發揮することができなくなる。そして、TBCの損傷した部分では他のTBCが健全である部分に比べ基材の温度はむしろ高くなる可能性もありうる。例えば燃焼器のように火災に接している部品ではTBCはセラミック被覆層のふく射の効果により火災から基材への入熱量を低減する作用のものである。従つてTBCの損傷した部分の基材温度は、TBCを施工しない場合に比べて高くなってしまうことも

ありうる。その結果、従来のTBCを施工した燃焼器は、TBCの効果は十分に發揮しうることは困難であり、むしろ、基材の温度が高い部分に対しては、従来のTBCを施工した部品では、信頼性を損うこともあります。一方、Al系酸化物の薄膜を有するTBCを施工した本発明のガスターピン部品では、TBCが特に高温での耐久性に優れたものであるため、基材の温度が高くなる部分でのTBCの損傷は生じ難い。従つて、Al系酸化物の薄膜を有する本発明のガスターピン部品は、基材の温度が局部的に高くなつても、TBCによる熱遮蔽効果が十分維持され、かつ、TBCによる局部的な温度上昇を緩和する作用も發揮される。その結果、本発明のガスターピン部品は信頼性の高いものになる。また、基材の温度が局部的に高くなる部品においては、その部分に、Al系酸化物を有するTBCを施工することも有効である。すなわち、TBCの熱遮蔽効果により、局部的な温度上昇を防止することができるからである。更に、他の部分はTBCが無い場合、TBCのセラ

ミック被覆管のふく射の効果により、TBCを施工した部分の基材への入熱量を低くすることができます。他のTBCの無い部分との入熱量のバランスをとり、基材の局部的な温度上昇を防止することも期待できうる。このように、Al系酸化物の薄膜を有するTBCはガスターピン部品の高温にさらされる部分の全面あるいは一部分に施工することによって、いずれの場合もその効果を十分發揮しうるものである。このような基材の温度の局部的な温度上昇はガスターピンが高溫化するに伴なつて大きくなる傾向がある。従つて、Al系酸化物の薄膜を有する耐久性に優れたTBCを形成したガスターピン部品は信頼性の高いものとなり、ガスターピンの高溫化を可能にするものになりうる。以下、本発明について実施例により詳細に説明する。

#### 実施例 1

基材としてNi基合金であるハスティロイ-エス(2.2重量%Cr 1.5重量%C - 9重量%Mo 2.0重量%Fe 0.1重量%C - 残部Ni)

を用い、その表面を脱脂洗浄後、スチール製のグリッドを用いてプラスチングし、かかる後、プラズマ溶射を行い、1.0重量%Ni - 2.5重量%Cr - 7重量%Al - 0.6重量%Y - 5重量%Ta - 残部Coからなる合金材料の被覆層を形成した。プラズマ溶射は200 Torrの圧力のAr中にで行なつた。この場合プラズマ溶射を行う界面気中の酸素分圧は、酸素センサーで測定した結果 $10^{-5}$ 気圧以下であつた。プラズマの出力は40 kWである。このような条件で厚さ0.1mmのCo, Ni, Cr, Al, Y合金被覆層を形成し、TBCの結合層とした。その後、前述の結合層表面にAl被覆層を形成した。形成方法はバツク法である。その方法は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>粒子とAl粉末とにハロゲン活性剤であるNH<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>を加えた混合物中に上記基材を埋め込み、750°Cの温度で1時間保持した。このような処理により結合層表面に約2μmのAl被覆層が形成できた。かかる後、直ちに前述の結合層の上にZrO<sub>2</sub>-8%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>被覆層を形成した。溶射条件はプラズマ出

力 50 kWで、大気中溶射である。 $ZrO_2 - 8\% Y_2O_3$ 被覆層の厚さは 0.3 mm である。その後、1060°C 10 時間の真空中加熱処理を行い結合層と基材との拡散処理並びに結合層とセラミック被覆層との境界部の A の結合層中の拡散処理を行った。なお、比較のため、従来法によつて本発明の TBC と同じ材料を用いて、同じ厚さの被覆層からなる TBC を作成した。従来法として前述の合金材料を大気中で Ar ガスを使用して溶射し、次いで前述と同様に  $ZrO_2 - 8\% Y_2O_3$  を被覆した。次に、本発明の TBC の効果を確認するため、以下に述べる各種の試験を実施した。先ず、各種の温度で酸化試験を行ない、試験後の外観観察及び断面組織観察更に密着力試験を実施した。表 2 は外観観察及び密着力試験の結果である。

表 2 酸化試験結果

試料番号	酸化試験条件 (温度°C, 時間h)	酸化試験後の外観観察		酸化試験後のか壊着力試験 (kg/mm²)	破断部分
		密着力	損傷なし		
1	実施せず	—	—	5.0	M/C
2	970, 100	損傷なし	—	3.5	M/C
3	1030, 100	損傷なし	—	2.5	M/C
4	1070, 100	$ZrO_2$ 系被覆層剥離	—	—	—
5	1120, 100	—	—	—	—
6	1170, 100	—	—	—	—
7	970, 100	損傷なし	—	7.0 以上	接着剤
8	1030, 100	—	—	—	—
9	1070, 100	—	—	—	—
10	1120, 100	—	—	—	—
11	1170, 100	—	—	—	—

表 2 中 № 1 ~ № 6 は従来の TBC の結果、№ 7 ~ № 11 は本実施例で作成した本発明の TBC の結果である。すなわち、従来の TBC では 1070°C 以上の温度 (100 時間保持) で、 $ZrO_2 - 8\% Y_2O_3$  被覆層が剥離し TBC は損傷した。一方、本発明の № 7 ~ № 11 の TBC は外観的に何ら損傷は認められない。一方、酸化試験後の TBC の密着力試験の結果も、TBC が損傷していない № 1 ~ № 6 の従来の TBC は、その密着力は 2 ~ 5 kg/mm² で、酸化試験温度の増加とともに密着力は低下している。又、密着力試験での破断部分は合金被覆層と  $ZrO_2 - 8\% Y_2O_3$  被覆層との境界部である。一方、№ 7 ~ № 11 に示した本発明の TBC ではいずれの酸化試験条件下でも TBC の密着力の低下は認められず、接着剤 (接着剤の密着力強度 7 kg/mm²) を用いた密着力試験法の限界値である 7 kg/mm² 以上の値であった。従つて、試験後の破断部はいずれも接着剤の部分である。次に、上記酸化試験後の試験片を用いて熱サイクル試験を実施した。試験条件は 750°C、15 分

間保持、20 ~ 25°C 水中、15 秒間保持の繰り返しである。表 3 はその結果である。

表 3

## 熱サイクル試験結果

試料番号	ZrO <sub>2</sub> 被覆層が剥離するまでの繰り返し数
1	500 回
2	300 回
3	200 回
7	1500 回
8	1700 回
9	1600 回
10	1500 回
11	1400 回
101	500 回
102	1500 回

表 3 中の試料はそれぞれの酸化試験を実施した後の試料である。表 3 中 № 1 ~ № 3 の従来の TBC は 200 ~ 500 回の熱サイクル試験で  $ZrO_2$

M/C は合金被覆層とセラミック層の境界を示す

-8%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>被覆層が剥離しTBCが損傷した。一方、表3中No.7～No.11の本発明のTBCは、1400～1700回の熱サイクルの繰り返し後も損傷が無く、最高1700回の熱サイクル試験でTBCの損傷が認められた。このように本発明のTBCは従来のTBCに比べ高温耐酸化性、あるいは耐熱衝撃性に優れた耐久性に富むTBCである。

#### 実施例2

実施例1と同様の材料を用い、実施例1と同様の方法でTBCを作成した。しかる後、1060℃、3時間の真空中加熱を行ない、Co, Ni, Cr, Al, Y被覆層から成る結合層と基材との拡散処理を行なつた。更に、その後、1000℃、15時間の大気中加熱処理を行なつた。このようにして作製した本発明のTBCはZrO<sub>2</sub>-8%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>被覆層とCo, Ni, Cr, Al, Y被覆層との界面部に約2μmの厚さの境界層がほぼ均一に形成されていた。この境界層はEPMA分析或いはX線回折の結果、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系酸化物を主成分とする

成した。

このような本発明の方法で形成したTBCはセラミック被覆層と結合層との界面部に約2μmの厚さのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>から成る境界層がほぼ均一に形成されていた。

又このようにして得られたTBCの耐久性は実施例2の場合とほぼ同様であつた。

#### 実施例4

実施例1と同様の材料を用い、実施例1と同様の方法で結合層を形成し、しかる後、前述の結合層の表面にAlを蒸着し、約3μmの厚さのAl被覆層を形成した。その後、実施例1と同様にセラミック被覆層を形成した。更にこのようにして得られたTBCを1000℃、15時間の大気中加熱処理を行なつた。このような本発明の方法で形成したTBCはセラミック被覆層と結合層との境界部に約2.5μmの厚さのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>から成る境界層がほぼ均一に形成されていた。又このようにして得られたTBCの耐久性は実施例2の場合とほぼ同様であつた。

ものであることが判つた。なお、比較のため、本発明のTBCと同じ材料を用いて、従来方法でTBCを作成し、更に、そのTBCを本発明のTBCと同じ真空中拡散処理及び大気中加熱処理を行なつた。表3中No.101及びNo.102はこのようにして作成した本発明のTBC及び比較のための従来のTBCを用いて、実施例1と同様の熱サイクル試験を行なつた結果である。表3中No.101の従来のTBCは約500回の繰り返しでZrO<sub>2</sub>-8%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>被覆層が剥離した。一方、表3中No.102の本発明のTBCは約1500回の繰り返しで損傷が生じた。このように、本発明のTBCは、従来のTBCに比べ約3倍の耐久性がある。

#### 実施例3

実施例1と同様の材料を用い、実施例1の同様の方法で結合層を形成し、しかる後実施例1と同様の方法でAl被覆層を形成した。その後、1000℃、15時間の大気中加熱処理を行なつた。その後、実施例1と同じ方法でセラミック被覆層を形

#### 実施例5

実施例1と同様の材料を用い、実施例1と同様の方法で結合層を形成し、しかる後、前述の結合層の表面にAl<sub>2</sub>C<sub>14</sub>とH<sub>2</sub>混合ガスを流し、結合層の表面に約2μmのAl被覆層を形成した。このようなAl被覆層を形成する条件は基材温度700℃で約1時間である。しかる後、Al被覆層を有した結合層の上に実施例1と同様にセラミック被覆層を形成した。更に1000℃、15時間の大気中加熱処理を行なつた。このような本発明の方法で形成したTBCはセラミック被覆層と結合層との境界部に約2μmの厚さのAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>から成る境界層がほぼ均一に形成されていた。又このようにして得られたTBCの耐久性は実施例2の場合とほぼ同様であつた。

次に、ガスターピン燃焼器ライナに適用した例を第2図に示した。

TBCの施工部分は第3図の燃焼器ライナ1の円筒状の部品の内面である。この燃焼器ライナ1の下流部1aは、冷却空気開孔部（以下ルーバ2

と称す)があるがメタル温度が非常に高くなるため第2図のAで示した部分にTBCを施工するようにした。燃焼器ライナ1の基材の材質はハスティロイ-E (22%Cr-1.5%Co-9%Mn-1.9%Fe-0.1%C-残Ni)である。Aは系酸化物を有するTBCの形成はプラズマ溶射を用いて行なつた。その詳細は以下のようである。先ず、ライナを脱脂洗浄し、その後、Aは約2mm厚グリッドを用いてプラスチングした。このような基材表面に直ちに10%Ni-25%Cr-7%Al-0.6%Y-5%Ta-残部Coから成る合金材料をプラズマ溶射し結合層を形成した。このような結合層の形成条件としてはプラズマ出力は高出力であることが望ましく、かつ、溶融中のプラズマジェット周辺の雰囲気を制御することが望ましい。特に、雰囲気制御の要素としては酸素分圧を少くする、望ましくは $10^{-3}$ 気圧以下にすることが望ましい。又、雰囲気制御の他の要素として減圧雰囲気で実施するのが望ましい。このような雰囲気制御を行うことによって本発明を得

る上で好ましい結合層を形成することが可能になる。本実施例では、酸素分圧を $10^{-3}$ 気圧以下にしたAr雰囲気中で、かつ、その雰囲気圧力を200Torrに制御した雰囲気中で行なつた。又、溶射中の基材温度は500~1000°Cに維持して行なうのが、本発明を得る上で好ましい。本実施例では600~700°Cの範囲内で行なつた。このような条件下で、厚さ約0.1mm厚さの結合層を形成した。しかる後、実施例1と同じ様の方法で、結合層の表面に約2μmのAl被覆層を形成した。しかる後、結合層の上にZrO<sub>2</sub>-6%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>から成るセラミック材の被覆層を形成した。被覆層はプラズマ溶射で形成した。溶射条件は、高出力プラズマ溶射法を用い、55kWの出力で実施した。被覆層の厚さは約0.3mmである。このようにして、TBCを形成した後、部品を真空中で加熱し、結合層とセラミック被覆層の境界部のAlの結合層中への拡散処理と結合層と基材との拡散処理を実施した。拡散処理は、約 $10^{-5}$ Torrの真空中で1060°C、5時間保持する条件である。

しかし後、大気中で900°C、20時間の熱処理を実施した。拡散処理或いは熱処理の条件については、特に制限は無いが拡散処理は基材の溶射体温度以下、800°C以上の範囲で、3時間以上100時間以下の範囲で行なうのが望ましく、一方、熱処理は600以上1200°C以下の範囲で1時間以上、200時間以下の範囲で行なうのが望ましい。このようにして、Aは系薄膜を有するTBCを被覆した本発明の燃焼器ライナを作製した。なお、燃焼器ライナ1は第3図に示したような冷却用のルーバ2を有する構造である。ルーバ2を冷却効果を十分に發揮させるためにその寸法を所定の範囲内に入れる必要がある。ルーバー部でTBCの厚さが極度に厚くなつた場合、その部分の冷却効果が著しく低下し基材の温度上昇を招く。更に、TBCの厚さが局部的に厚くなつた場合、その部分のTBCの耐久性は著しく低下する。そこで本実施例では第4図中に示したBの角度範囲すなわち90度以下で内面3に行なうようにした。このような条件下で、結合層或いはZrO<sub>2</sub>-6%

Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>被覆層を形成することによって、ルーバー部でTBCの厚さが厚くないTBCが得られた。このようにして形成した燃焼器ライナのTBCは、その断面組織は第1図とほぼ同様で、結合層とZrO<sub>2</sub>-6%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>被覆層との界面部に約3μm厚さのAは系酸化物から成る境界層が形成されていた。この燃焼器ライナを用いて、1000°C、30分間保持と20~25°Cの水中5分間保持を繰り返す熱サイクル試験を実施した。又、比較のため、Aは系酸化物の薄膜を有しないTBCを本発明の燃焼器ライナと同様に形成したもの用いて、同様の熱サイクル試験を実施した。その結果、本発明の燃焼器ライナは50回の繰り返してもTBCに何ら損傷は生じなかつたが、従来のTBCを施した燃焼器ライナでは約90回でTBCの損傷が生じた。

上記のようにして作製した本発明の燃焼器ライナと比較のため作製した従来の燃焼器ライナとを用いてそれぞれ同一の条件下で燃焼試験を実施した。その結果、約1500時間の試験で、従来の

TBCでは第2図のAの範囲で示した冷却用ルーパーの無い部分でTBCの損傷が生じていた。一方、本発明の燃焼器ライナは全ての部分においても、TBCの損傷は認められなかつた。次に、第2図のAの範囲の部分について、試験後の燃焼器ライナを切断しTBCの状態を観察した。その結果、断面粗線の観察で、TBCの各部において何ら損傷は生じていなかつた。

又、本発明の燃焼器ライナでは第2図のAの範囲の部分のライナ径の寸法変化は約3%以下であつた。一方、TBCが損傷した従来の燃焼器ではその寸法変化はライナ径の約5%と大きくなつてゐた。以上のように、本発明の燃焼器ライナはTBCの効果が長時間にわたつて維持される結果、燃焼器ライナの変形等の問題を防止する上で十分な効果がある。

第4図に示した構造の燃焼器ライナに対して本発明を適用した。この構造の燃焼器ライナは第4図のCで示した範囲の基材の温度上昇が著しい。そこで、第2図の場合と同様の被覆層材料を用い

て同様の条件で第4図のCの部分の内面側の燃焼ガスにさらされる部分にTBCを施し、本発明の燃焼器ライナを作製した。比較のため、第4図のCの部分に、A1系酸化物の薄膜を有しない従来のTBCを施した燃焼器ライナを作製した。それぞれの燃焼器ライナを用いて、同一の燃焼条件下で試験を実施した。その結果、本発明の燃焼器ライナでは約2000時間の試験後においてもTBCの損傷は認められず、ライナ径の変化等の燃焼器ライナの変形も生じなかつた。一方、従来のTBCを施した燃焼器ライナは約2000時間の試験後、TBCは著しく損傷していた。又、その部分のライナ径の変化も大きく、燃焼器ライナの変形が生じていた。このように、基材の温度が高くなる部分に対してのみTBCを施した本発明の燃焼器ライナは耐久性或いは信頼性に十分優れたものである。なお、第4図に示した燃焼器ライナに対して、第2図の例と同様にライナの内面全面にTBCを施したもにおいても、本実施例と同じ効果が得られる。

なお、TBCを構成する結合層材料はAlが5%以上30%以下含まれているものが望ましい。又、セラミック被覆層を構成する材料は、ZrO<sub>2</sub>を主成分とし、安定化剤として、CaO, MgO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等のいずれか一つを含むものが好ましい。又、それぞれの被覆層の厚さに関しては、TBCの燃焼効率と耐久性の点を考慮した場合、結合層は0.03mm以上0.5mm以下、ZrO<sub>2</sub>系被覆層は0.05mm以上0.8mm以下が好ましい。

#### 【発明の効果】

以上説明したように本発明によれば、結合層の融化腐食の進行を防止できるので、セラミック被覆層の結合強度を長期間にわたり、安定的に維持することができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

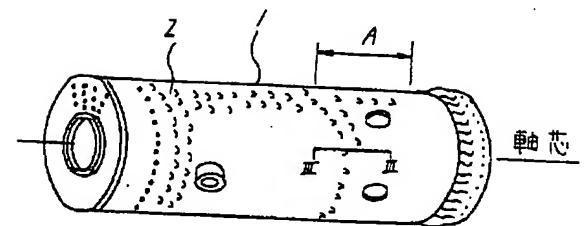
第1図は、本発明を実施したTBCの断面組織写真、第2図は、TBCを施すガスタービン燃焼器の外観図、第3図は第2図III-III線に沿う断面図、第4図は、TBCを施した別のタイプの燃焼器の外観図である。

1…燃焼器ライナ、2…ルーパ。

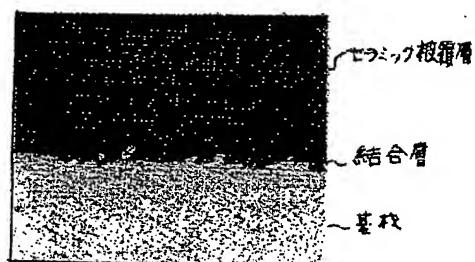
代理人弁理士 小川勝男



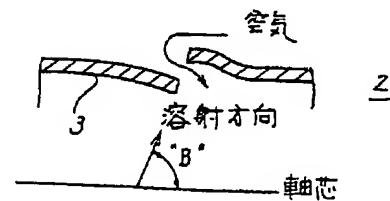
第2図



第1図



第3図



第4図

